

基于二维胶体晶体刻蚀法的纳米颗粒阵列*

孙丰强 蔡伟平[†] 李越 张立德

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘要 悬浮液中的胶体球在一定条件下能够自组装成二维胶体晶体,以此为掩膜可合成纳米颗粒阵列体系,其颗粒形状、尺寸以及间距等参数易于控制.调整这些参数和相应的介质环境可以实现对颗粒阵列体系性质的有效控制,这也为研究尺寸效应提供了便利,且在一些具有特殊功能的纳米器件方面具有潜在的应用价值.文章重点介绍了这种阵列体系的合成过程、结构形态和性质,并展望了其应用前景.

关键词 纳米颗粒阵列 二维胶体晶体刻蚀

Nanoparticle array synthesized by two-dimensional colloid crystal lithography

SUN Feng-Qiang CAI Wei-Ping[†] LI Yue ZHANG Li-De

(*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

Abstract Colloid spheres in the suspension can self-assemble into two-dimensional colloid crystal under certain conditions. In the nanoparticle array synthesized by taking the colloid crystal as the lithography mask, the shapes, sizes, spacing and even compositions of the particles can be controlled easily. By these parameters and the corresponding environmental media, properties of the array can be tuned effectively, which also facilitates the research on size-dependent properties and has potential applications in various nano-devices with special functions. In this article, the synthesis process, structure, shape and properties of this array system are described and future prospects of applications are also presented.

Key words nanoparticle array, two-dimensional colloid crystal lithography

1 引言

众所周知,当颗粒尺寸达到纳米量级时,将具有许多奇特的物理效应,表现出与对应块体材料明显不同的性质.但随着粒度的减小,表面能增加,颗粒也越容易团聚,从而掩盖了许多优良的性质.若将颗粒充分分散到分散剂中,如分散到块体介孔固体中^[1,2],构成介孔组装体系,只要颗粒间距足够大,则单个颗粒的性质可以很好地表现出来,同时由于颗粒间及颗粒与分散剂间的相互作用还可以产生新的效应,如量子耦合效应、协同效应等.然而,这种

组装体系中的颗粒往往大小不一,空间分布随机,如图1(a)^[2]所示,整个体系的性质是一种平均效应,因此难以控制.可以设想,如果将尺寸相同的纳米颗粒按一定的方式规则地排列在二维平面上,形成所谓的纳米颗粒二维阵列体系,如图1(b)所示,那么就可以通过改变颗粒间隔、尺寸、形状甚至成分等参数来实现性质的大范围控制.合成这种纳米颗粒阵列有两种途径,即颗粒的自组织排列和刻蚀技术.前者只能形成小尺度的规则排列,但无法实现颗粒间

* 国家自然科学基金(批准号 50271069)资助项目

2002-09-11 收到初稿 2002-12-23 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: wpcai@mail.issp.ac.cn

隔的控制;而刻蚀法,原则上可以实现大尺度(宏观尺寸)的规则排列,并能控制颗粒间距。现行的标准刻蚀法,如光刻蚀^[3],由于受衍射极限分辨率的限制,难以用于制造纳米结构;电子束^[3,4]、X射线^[5]及STM^[6]等刻蚀技术,设备复杂,成本昂贵,效率低,对于制作大尺度的纳米颗粒阵列体系还存在困难。最近国际上兴起了一种新的刻蚀方法:二维胶体晶体刻蚀法(又称为自然刻蚀法、纳米球刻蚀法),即以胶体球形成的二维胶体晶体为掩膜,在其上沉积所需的元素,去掉掩膜后可以得到排列有序的颗粒阵列。这种方法最早可以追溯到1981年Fischer等人^[7]的工作,其后经过Deckman^[8,9],Leiderer^[10-12]以及Dyune^[13-19]等研究小组的努力,到目前为止,已经发展成为一种近乎成熟的二维纳米颗粒阵列合成方法,其成本低,设备简单,易于规模化,通过改变外界条件,如胶体球的直径、沉积厚度或沉积后处理等,可以对颗粒形状、尺寸以及间距进行控制,从而实现了对颗粒阵列整体性质的有效控制。这种体系可以为研究颗粒尺寸相关的光学性质^[20]、磁性^[21]、催化特性^[22]、热动力学性质^[23]、电子输运^[24]等特性提供便利,并在信息存储^[25]、平板显示器^[26]、量子点激光器^[27]、传感器^[28]、单电子晶体管^[29]等方面有着潜在的应用前景。本文重点介绍通过二维胶体晶体刻蚀所得纳米颗粒阵列的结构形态、性质及其发展前景。

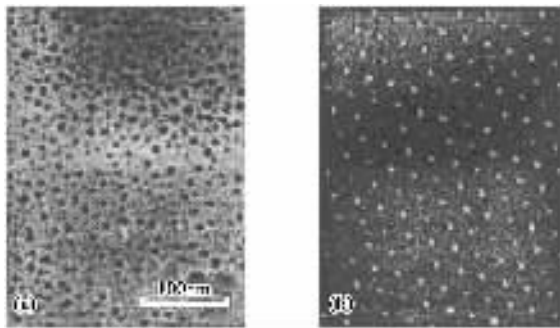


图1

- (a) 银/二氧化硅纳米颗粒介孔组装体系电镜照片^[2];
- (b) 纳米颗粒二维阵列示意图

2 二维胶体晶体刻蚀的基本过程

首先是掩膜的合成,这是刻蚀过程中关键的一步。将一定量的胶体球(通常是聚苯乙烯球)悬浮液滴在衬底上,然后在一定的条件下使溶剂蒸发,蒸发过程中胶体球可以自组织排列成致密的六方点阵^[12,13],通过调节悬浮液浓度和溶剂蒸发率可以获

得单层或双层胶体晶体,如图2所示。接着,在附有胶体晶体的衬底上沉积一定厚度的物质,尔后将样品放入有机溶剂中,配合超声作用将胶体球溶解,使其脱离衬底,则在衬底上留下通过胶体球间孔隙所沉积的颗粒阵列,如果掩膜为单层胶体晶体,则阵列呈 P_{6mm} 对称,单个颗粒的形状为三角锥形,如图3^[30]所示。如果为双层胶体晶体,则呈六方面心对称,如图1(b)所示,单个颗粒形状为六角锥形。

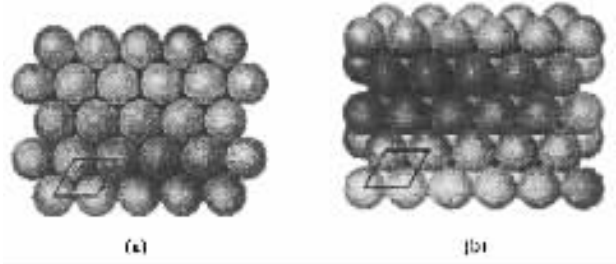


图2

- (a) 单层掩膜示意图 (b) 双层掩膜示意图

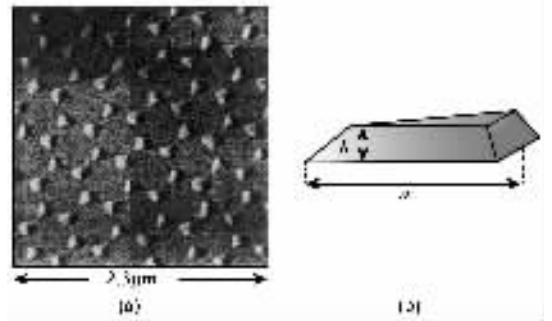


图3

- (a) 单层二维胶体晶体刻蚀形成的Ag纳米颗粒阵列AFM图像^[30];
- (b) 单个颗粒形状示意图

目前常用的掩膜合成方法有旋涂法^[8,13](spin-coating)、垂直提拉法^[31](vertically withdrawing)、Micheletto方法等^[32],这些方法要求衬底表面平整且有良好的亲水性。然而Leiderer等人^[10,12]发明的漂移法(floating-transferring)可以克服这一限制,能够将单层胶体晶体转移到任意平面甚至弯曲表面上,从而扩大了胶体晶体刻蚀的应用范围。合成的二维胶体晶体尺度可达平方厘米量级^[11,19],足以作为大尺度刻蚀的掩膜。

元素沉积方法主要是真空蒸发沉积,如已有报道的铂^[7]、金^[11]、银^[13,19]等单金属纳米颗粒阵列, TiO_2 ^[33]、 Y_2O_3 ^[34]、 ZnS ^[34]等金属氧化物和硫化物纳米颗粒阵列, $CoPc$ ^[13](钴酞化氰)有机化合物纳米颗粒阵列等等,均是采用这一方法。此外也可以通过

电子束沉积和脉冲激光沉积^[12-22]来实现元素的直接沉积.当所选衬底是导体或半导体时,还可以应用电化学沉积法实现元素沉积:在掩膜去除以前用一定能量的等离子体或激光束轰击样品,使孔隙处的衬底出现缺陷,去除掩膜并以此衬底为阳极,以含有相应金属离子的盐溶液为电解液构造电解池,通一定的电流,可以使金属离子还原沉积在缺陷位置形成纳米颗粒阵列,Leiderer 等人^[10]应用这种方法制作了 Cu 纳米颗粒阵列.

3 阵列的结构形态

基于二维胶体晶体刻蚀法合成的颗粒阵列体系结构形态取决于衬底上单个颗粒的尺寸、形状及其排列方式.而颗粒的原始形状主要有两种:三角锥形(单层刻蚀)和六角锥形(双层刻蚀),如图 4 所示,排列方式也是两种,即六方对称和六方面心对称.

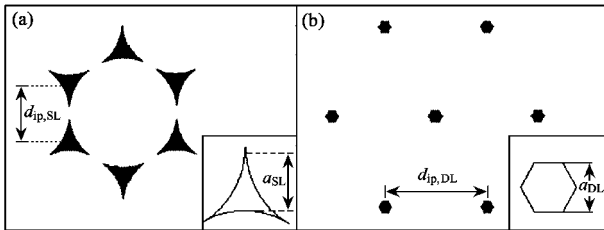


图 4 单层 (a)、双层 (b) 掩膜沉积的颗粒二维几何示意图

颗粒的初始尺寸参数包括颗粒底部尺寸 a 、高度 b ,以及间距 d_{ip} (见图 4).根据相应的几何关系,不难得出下面关系:

$$a_{SL} = \frac{3}{2}(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}})D \quad d_{ip,SL} = \frac{1}{\sqrt{3}}D,$$

$$a_{DL} = (\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}})D \quad d_{ip,DL} = D.$$

下标 SL 及 DL 分别对应于单层、双层胶体晶体刻蚀形成的颗粒阵列, D 为胶体球直径.可见颗粒间距及其初始尺寸取决于胶体球大小,而高度 b 则取决于沉积的厚度.

颗粒阵列形态的改变可通过沉积后的处理来实现,如热退火处理,通过加热使颗粒球化,Leiderer 等人^[10]利用这种方法改变了金纳米颗粒的形状,如图 5 所示;或者激光处理,通过激光的辐照使原子蒸发而使颗粒变小;也可以应用激光的热效应使颗粒球化.此外,通过改变衬底与沉积方向间的角度,可以很方便地改变颗粒的形态,即所谓的角度分辨胶体晶体刻蚀法^[35].不仅如此,通过不断变换衬底角度,多次沉积元素,还可以获得多种纳米结构^[19],例

如,纳米重叠结构(nanooverlap structure)、纳米隙结构(nanogap structure)、纳米链结构(nanochain structure)等,在此不再赘述.

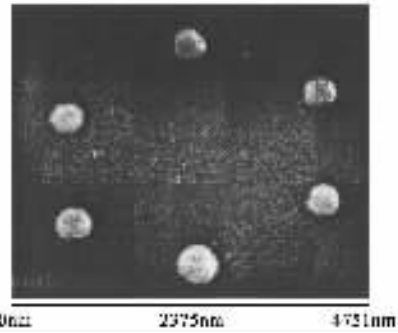


图 5 Au 颗粒阵列退火后的 AFM 像^[10]

4 阵列的光学性质

应用二维胶体晶体刻蚀法形成的纳米颗粒阵列体系,由于相关参数的可调性,所以其相应的磁、光、电等性质可以实现人工控制.目前对于这些性质的研究还很少,处于起步阶段.不过,近来有人对 Ag 纳米颗粒阵列的光学性质作了较为系统的研究,通过控制颗粒尺寸、形态、间距及外部环境等条件,实现了从可见光区至近红外区的光学性质的人工控制.

当光激发金属纳米颗粒时能够引起表面自由电子(等离子体)的集体振荡,从而引起对入射光子的吸收或散射,这种振荡主要集中于颗粒的近表面区域,可以用表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)来描述,其大小与颗粒的几何形态(间距、尺寸、形状)和纳米环境(周围介质)有关.粒径在 20 到几百个纳米范围内的贵金属纳米颗粒,其表面等离子体共振发生在可见光到红外光区,可以由紫外-可见光-红外消光光谱仪来检测,从而确定纳米颗粒的光学性质.

4.1 颗粒几何形态的影响

颗粒间距影响光学性质,主要是因为两个颗粒间的电磁场耦合的作用.相距非常近的两个颗粒,一个颗粒的表面导电电子共振势必要受到其耦合对象的影响而使共振能量减少,从而引起 SPR 吸收峰峰位(λ_{max})的红移.不过颗粒间距对于颗粒性质的影响一般很小,理论计算表明^[14],当银纳米颗粒的间距为 114nm 时, λ_{max} 仅红移 5nm,在多数情况下,阵列中的颗粒可以看作孤立存在着,粒间相互作用可以忽略,所以可以利用阵列体系研究单个颗粒随着形状、尺寸而变化的光学性质.但是颗粒形状的改变

通常都伴随着尺寸的变化,很难单纯地通过改变颗粒形状或颗粒尺寸来讨论颗粒的光学性质变化。Duyne 等人^[15]引入颗粒纵横比来研究 Ag 颗粒 SPR 吸收的变化情况,结果表明,纵横比增加,SPR 吸收的峰位 λ_{\max} 红移,从而可以调节颗粒的纵横比,使 λ_{\max} 在 400—6000nm 之间变化。若形状变化明显地改变颗粒与衬底的接触面积时, λ_{\max} 的变化将特别的显著,比如当颗粒形状由三角锥形变为椭球形时, λ_{\max} 可以蓝移约 200nm。

颗粒本身的这些性质可以应用在很多方面。首先,纳米颗粒阵列本身可以使衬底表面具有非常好的粗糙度和结构周期性,因而,可用作衍射光栅^[36]、选择性太阳能吸收器(selective solar adsorbers)或抗反射涂层^[37]等,形状的改变可以影响颗粒的光吸收特性,利用激光束辐照使颗粒尺寸发生变化,由动力学稳定的颗粒形状(如非球形)变成热力学稳定的形状(如球形),这种形态变化所导致的光学性质的变化为超高密度光存储器的研制提供新的途径。

4.2 颗粒周围介质的影响

(1)衬底的影响。衬底对于阵列性质也有较大的影响,衬底不同,其折射率不同,从而影响阵列的光学性质,如 Ag 纳米颗粒在 N_2 气氛下,其 SPR 的 λ_{\max} 与衬底折射率成一种线性关系^[18]。同时,不同形状的纳米颗粒对衬底的敏感性也不一样,这主要归结于颗粒与衬底的接触面积的大小,接触面积大则衬底影响也大,反之亦然,如椭圆形的颗粒,其敏感性要差一些。

(2)环境介质的影响。环境介质,包括所处的气氛、溶液环境以及包覆颗粒的固体薄膜等,对颗粒性质的影响要比衬底更显著(接触面积更大)。与衬底的影响类似,当阵列体系处于溶液中时,颗粒的 SPR 的 λ_{\max} 与周围溶液的折射率成线性关系^[16],随介质折射率的增大, λ_{\max} 不断红移,但影响比衬底大。同时,不同形状、尺寸的颗粒对环境的敏感性也不同,颗粒的比表面积越大,影响越大。当颗粒被覆盖上一层薄膜,如 SiO_x 薄膜^[17]时,随膜厚度的增加, λ_{\max} 呈线性增加,且 SPR 的半高宽变窄。

(3)分子吸附物的影响。当颗粒阵列与一些气体、生物液体或一些特殊的化学环境接触时,一些分子会由于化学吸附而附在颗粒表面,改变颗粒局域折射率,从而引起光学性质的变化^[38]。例如,烯炔硫醇分子易于吸附于 Ag 纳米颗粒表面,使得 Ag 的 λ_{\max} 随吸附碳原子数的增加而红移。

以上这些性质,使得这种阵列体系可用作如化

学传感器、生物传感器、生物探针及气敏元件等。在颗粒阵列的其他性质研究方面,也有零星报道,如已经有人^[39,40]制作了 Co, Ni 等磁性金属纳米颗粒阵列,通过磁力显微镜的观察表明,所有的颗粒磁距均朝着一个方向,整体成一个单畴磁体,外部磁场方向的改变可以导致颗粒磁距的变化,进一步的性质研究尚待开展。这种磁性纳米颗粒阵列有望在量子磁存储方面得到应用。

5 结束语

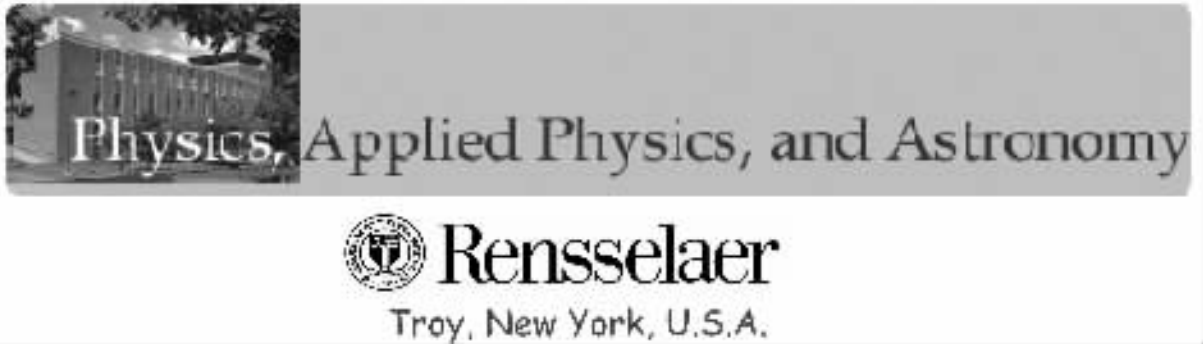
二维胶体晶体刻蚀技术是一个比较新的领域,到目前为止,虽然在二维胶体晶体的合成上已经比较成熟,但在颗粒阵列的合成方面,却主要集中于单组元金属颗粒阵列体系,而对于多组元和一些具有特殊性质的非金属纳米颗粒阵列的合成尚待进一步拓展。这些功能性颗粒如果组装成有序的、性质可调的阵列体系,则有望在许多功能性器件中得到应用,例如:在衬底上沉积双金属元素并采用激光诱导合金化,则可以发展成新型超高密度光存储介质,而磁性颗粒阵列可以作为磁存储介质,半导体颗粒阵列可以制作量子点激光器,将具有蓝绿荧光的颗粒组装起来,则可以发展成超高分辨、高亮度的平板显示器等等。性质方面的研究才刚刚起步,很多实用化之前的问题及基本科学问题尚待解决,如纳米颗粒阵列体系的热稳定性、化学稳定性、环境敏感性等,一定环境条件下阵列体系的形态(颗粒尺寸、形状、间隔及成分)与性质关系等,纳米空间反应机理和生长动力学,纳米空间气相脱附、吸附及化学反应等等。至于颗粒的发光、催化、电、磁等性质的研究相信会随着功能性颗粒阵列的合成将逐步得以实现。以上这些问题的解决将会有效地促进器件的小型化、智能化,元件的高度集成,信息的超高密度存储和超快传输等,相信会吸引大批科研工作者积极投身于这一新领域。

参 考 文 献

- [1] Cai W P, Zhong H C, Zhang L D. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83 (3):1705
- [2] Cai W P, Hofmeister H, Rainer T. *Physica E*, 2001, 11:339
- [3] Ito T, Okazaki S. *Nature*, 2000, 406:1027
- [4] McCord M A. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15:2125
- [5] Silverman J P. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15:2117
- [6] Strosio J A, Eigler D M. *Science*, 1991, 254:1319
- [7] Fischer U C, Zingsheim H P. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1981, 19:881
- [8] Deckman H W, Dunsmuir J H. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41:377

- [9] Deckman H W , Dunsmuir J H , Garoff S *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 1988 6 333
- [10] Burmeister F , Badowsky W , Leiderer P *et al.* Appl. Surf. Sci. , 1999 144—145 461
- [11] Burmeister F , Scha fle C , Leiderer P. Langmuir , 1997 ,13 : 2983
- [12] Burmeister F , Schafle C , Leiderer P. Adv. Mater. , 1998 ,10 : 495
- [13] Hulteen J C , Van Duyne R P. J. Vac. Sci. Technol. A , 1995 ,13 1553
- [14] Jensen T R , Schatz G C , Van Duyne R P. J. Phys. Chem. B , 1999 ,103 2394
- [15] Hulteen J C , David A T , Van Duyne R P. J. Phys. Chem. B , 1999 ,103 3854
- [16] Jensen T R , Duval M L , Kelly L *et al.* J. Phys. Chem. B , 1999 ,103 9846
- [17] Jensen T R , Duval Malinsky M , Van Duyne R P. J. Phys. Chem. B , 2000 ,104 10549
- [18] Duval Malinsky M , Kelly L , Schatz G C *et al.* J. Phys. Chem. B , 2001 ,105 2343
- [19] Haynes C L , Van Duyne R P. J. Phys. Chem. B , 2001 , 105 5599
- [20] Feldstein M J , Keating C D , Liao Y H *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 1997 , 119 6638
- [21] Shi J , Gider S , Babcock K *et al.* Science 1996 271 937.
- [22] Yang M X , Gracias D H , Jacobs P W *et al.* Langmuir , 1998 , 14 1458
- [23] Volokitin Y , Sinzig J , de Jongh L J *et al.* Nature , 1996 384 : 621
- [24] Bezryadin A , Dekker C , Schmid G. Appl. Phys. Lett. , 1997 71 1273
- [25] Chou S Y , Krauss P R , Zhang W *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 1997 15 2897
- [26] Sapochak L S. J. Am. Chem. Soc. , 2001 ,123(27) 6744
- [27] Kim J , Benson O , Kan H *et al.* Nature , 1999 397 500
- [28] Weissman J M , Sunkara H B , Tse A S *et al.* Science , 1996 , 274 : 959.
- [29] Kurihara K , Namatsu H , Nagase M *et al.* Microelectron. Eng. , 1997 35 261
- [30] Antony S D , Kuniaki N. Langmuir , 1996 ,12 : 1303
- [31] Micheletto R , Fukuda H , Ohtsu M. Langmuir , 1995 , 11 : 3333.
- [32] Haynes C L , Haes A J , Van Duyne R P. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 2001 ,635 36.3/1
- [33] Bullen H A , Garrett S J. Nano Lett. , 2002 2(7) 739
- [34] Lenzmann F , Li K , Kitai A H *et al.* Chem. Mater. , 1994 6 : 156
- [35] Haynes C L , McFarland A D , Smith M T *et al.* J. Phys. Chem. B , 2002 ,106 1898
- [36] Kumar A , Whitesides G M. Science , 1994 263 60
- [37] Yoldas B E , Partlow D P. Appl. Opt. , 1984 23 1418
- [38] Duval Malinsky M , Kelly L , Schatz G C *et al.* J. Am. Chem. Soc. , 2001 ,123 (7) 1471
- [39] Winzer M , Kleiber M , Wiesendanger R. Appl. Phys. A , 1996 ,63 : 617
- [40] Haes A J , Haynes C L , Van Duyne R P. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 2001 636 3D4.8/1

· 信息服务 ·



美国伦斯勒理工学院招生信息

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics ,Applied Physics ,and Astronomy Areas of Research :Astronomy ,Elementary Particles Physics ,Nano-Structure Physics ,Origins of Life ,THz Imaging ,THz Electronics.

Teaching ,research assistantships and fellowships are available.

Application <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

E-mail gradphysics@rpi.edu